

PZN-PT-PZ계 세라믹의 초전특성에 관한연구
 A Study on Pyroelectric Characteristics
 of PZN-PT-PZ Ceramics

박정철* 경원전문대 전자과
 전용우 명지대학교 전자공학과
 소대화 명지대학교 전자공학과

Jung-Chul Park*, Dept.of Electronic Eng. Kyungwon College.
 Jeon-Yong Woo, Dept.of Electronic Eng. Myongji Univ.
 Dea-Wha Soh, Dept.of Electronic Eng. Myongji Univ.

ABSTRACT

In this paper, $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3 - z'\text{PbZrO}_3$ (0.5wt%) MnO_2 ceramics were fabricated by the mixed oxide method sintered at 1250 °C for 2[hrs] and then the dielectric and pyroelectric properties were investigated. In 0.10PZN-0.45PT-0.45PZ sample, dielectric constant was 829 and in the case of 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ sample, pyroelectric current and pyroelectric coefficient were 0.95×10^{-7} [A] and 7.6×10^{-8} [C/cm² · °C]. Figure of merits of pyroelectric current and voltage and detectivity, in same sample, has shown good properties, that were 2.4×10^{-8} [C · cm/J], 5.5×10^{-11} [C · cm/J], 1.6×10^{-8} [C · cm/J].

1. 서론

최근 전자통신 및 정보산업이 고도화됨에 따라 측정 대상물로부터 정보를 검출하는 센서 소자의 필요성이 점차 높아지고 있다. 적외선 센서는 입사광의 포논(Phonon)에너지에 의해 여기된 전자에 의한 도전률의 변화와 광기전력을 검출하는 광전형(photo detector)

과 흑체방사 이론을 기초로 한 적외선 방사 에너지의 흡수에 의해 발생하는 온도변화를 이용하는 열전형(thermal detector)으로 구별된다.¹⁾ 초전형 적외선 센서는 열전형 검출기에 속하며 유전체의 표면 전하의 변화를 이용한 센서이다. 열전형은 광전형에 비해 실온에서 동작이 가능하고 감도의 파장 의존성이 없다는 장점으로 인해 많은 연구가 계속되고 있다. 초전형 적외선 센서로서의 복합 3성분계 세라믹에 관한 연구는 1973년 R.Lane²⁾등에 의해 불순물이 첨가된 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 세라믹에 있어서의 조성 및 상구조에 따른 초전특성의 변화를 연구하였으며, T.Ogawa³⁾등은 $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 세라믹의 초전특성을 연구하여 실용소자로서의 응용 가능성을 보고하였으며, 1988년 K.K.Deb은 $(\text{Pb}, \text{Sm})\text{TiO}_3$ 세라믹의 열적 특성 및 초전특성을, 1989년 T.Takenaka⁴⁾등은 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 세라믹의 상전이 현상에 따른 초전특성을 연구하는 등 세라믹 재료를 이용한 초전형 적외선 센서에 대해 활발한 연구가 진행중이다. 이 3성분계 세라믹중 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 자발분극이 전이온도에서 0이 되지 않는 페로브스타이트구조의 강유전 물질로서 완화형 강유전체의 주요한 특성이다. 이것은 실온에서는 능면체 구조를 가지며, 전

이온도(140°C)이상에서 큐빅(cubic)구조를 갖는다⁵⁾. 본 논문에서는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체에 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 첨가하여 조성비에 따른 유전상수, 유전손실, 초전계수등을 조사하여 초전형 적외선 센서 소자로서의 응용에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작 방법

각 시료를 조성식에 따라 전자천평을 사용하여 측량한 후, 시료와 증류수 및 알루미늄아 불을 1:1:1로 일정하게 하여 폴리에틸렌 병내에서 20시간 불 밀링 하였다. 혼합 분쇄된 시료를 100[°C]의 전기오븐에서 완전히 건조시킨 후, 알루미늄아 도가니에 넣어 전기로에서 850[°C]로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 재분쇄하여 20시간 동안 불 밀링하였으며, 바인더를 혼합이 끝나기 1시간전에 첨가하였다. 혼합이 끝난 시료를 Hot plate위에 놓고 바인더(Binder)의 균일한 혼합을 위해 스푼을 저어 감전서 건조시켰다. 건조된 시료를 시브(siever,#80R)를 통하여 입도를 균일하게 한 후, 전기오븐을 100[°C]로 유지하여 수분을 완전건조시켰다. 원통형 금형(φ 10[mm])에 시료를 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 알루미늄아 도가니에 넣어 전기로에서 600[°C]로 2시간 유지하여 첨가한 유기물(Binder)를 완전히 제거하였다. 600[°C]에서 1250[°C]까지의 승온속도를 4[°C/min]으로 유지하여 1250[°C]에서 2시간 소결하고, 그 이후는 자연 노냉을 시켰다. 일반적으로 소결시 시편 내부의 PbO 휘발을 억제하기 위해 PbZrO₃+PbO₂(5wt%)의 분위기 분말을 사용하였다. 시편의 양면에 실크 스크린법으로 실버 페이스트를 균일하게 도포하고 나서 전기로 내에서 590[°C]로 5분간 유지시켜 전극이 음접촉이 되게 하였다. 본 실험에서는 고온 분극처리 방법을 택하였으며, 시편을 130[°C]의 실리콘 오일 내에서 30[KV/cm]의 직류전계를 10분간 인가한 후, 전계를 인가한 상태로 상온에서 냉각시켰다.

2.2 물성 측정 방법

각 조성식에 따른 유전특성을 조사하기 위해 LCR 미터를 사용하여 1[kHz]에서 정전용량 C[pF/N]와 유전손실 tan δ를 측정하였고,

정전용량 C의 값과 시편의 크기로부터 IRE규정⁶⁾에 따라서 유전상수(ε_r)를 구하였다.

강유전 세라믹에 기계적 에너지를 가할 경우 발생하는 전기적 에너지 또는 그 역의 경우 변환되는 에너지 효율을 나타내는 것을 전기기계 결합계수(K_p)라 한다. IRE규정⁷⁾에 따라 계산하였다.기계적 품질계수(Q_m)는 에너지 변환시 시편 내부의 기계적 손실의 역수이다. 공진시 저항(R)은 시편 대신 무유도성 저항을 연결하고 공진주파수에서 출력전압과 일치하도록 저항을 조절하여 구하였다.

외부 전계에 의한 변형량의 크기 또는 기계적 압력에 의한 전기변위의 크기를 나타내는 압전계수(d₃₃)는 주파수 100[Hz], 압력 0.3[N]의 조건에서 Berlincourt piezo d₃₃ meter로 측정하였다.

온도변화에 의해 유기되는 자발 분극의 변화량인 초전류를 측정하기 위해 항온조 내에서 2[°C/min]의 승온속도로 가열하면서 Electrometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조성식에 따른 유전 상수와 유전손실은 0.10PZN-0.45PT-0.45PZ시편에서 가장 우수하게 나타났으며, 그 이상의 시편에서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 조성 상경계 영역(morphoytropic phase boundary)쪽으로 이동됨에 따라 나타나는 결과로 볼 수 있다. 일반적인 PZT계 세라믹스에서 나타나는 현상과 일치함을 볼 수 있었다. 전기기계 결합계수는 유전상수와 비례해서 조성 변태 상경계 부근에 근접할 수록 증가하였고, PbTiO₃의 첨가량이 50[mol%] 이상에서 감소하는 경향을 나타내었다.기계적품질계수(Q_m)의특성은 0.05PZN-0.45PT-0.50PZ시편에서 101의 최대값을 나타내었으며, 그 값의 불안정성으로 보아 조성 변태 상경계 부근에서의 결정 구조의 불안정성에 기인한 것으로 사료된다. 외부응력에 의하여 발생하는 전기량을 측정하기 위하여 d₃₃ meter를 이용하여 주파수 100[Hz], 0.3[N]의 응력으로부터 각조성에 따른 압전계수를 측정 한 결과, 조성 상경계 부근에 근접 할수록 높은 값을 나타냈으며,0.10PZN-0.45PT-0.45PZ시편에서 207[PC/N]의 최대값을 얻을 수 있었다. 결론적으로 유전상수(ε_r), 전기기계 결합

계수(Kp), 압전계수(d₃₃)값이 증가 할수록, 품질계수(Qm)는 감소하는 것을 알 수 있었다.

시편의 상전이 온도인 큐리온도(Tc)를 관찰하기 위하여 항온조 내에서 4[°C/min]의 승온속도로 가열하면서 LCR 미터를 이용하여 1[KHz]에서 정전용량을 측정하여 각 조성에 따른 큐리온도를 관찰하였다. PZN이 10 [mole%] 첨가된 시편에서는 300~320[°C] 정도를 나타내었으며, 일반 PZT계에서 조성변태 상경계 영역(MPB)으로 접근됨에 따라 큐리온도가 증가한다는 것과 일치한다.

PZN이 15[mole%] 첨가된 시편의 큐리온도는 290[°C]를 나타내었으며, 앞의 결과와 동일하게 PbTiO₃의 첨가량에 비례하는 것을 관측할 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, PbTiO₃의 첨가량에 비례하여 큐리온도가 높아지는 경향을 나타내었고, 전반적인 큐리온도는 280~340[°C]로 높은 값을 나타내었다.

표 1 유전특성

PZN	PT	PZ	ϵ_r	$\tan \delta$	Kp(%)	Qm	Tc(°C)	d ₃₃
0.05	0.4	0.55	279.6	0.0097	14.8	87	340	82
	0.45	0.5	379.5	0.0132	13.6	100	300	104
	0.5	0.45	462.6	0.0049	23.4	22	320	133
0.1	0.55	0.4	397.2	0.0043	21.8	37	320	125
	0.4	0.5	683.1	0.0136	18.9	24	300	129
	0.45	0.45	829.1	0.0135	29.2	11	300	207
0.15	0.5	0.4	411.5	0.045	22.2	22	320	127
	0.55	0.35	369.5	0.0058	17.4	46	320	105
	0.4	0.45	426.4	0.0092	18.7	32	310	105
0.15	0.45	0.4	443.1	0.0055	19.3	31	320	110
	0.55	0.3	324.8	0.0142	12.6	63	320	105

3.1 초전계수 측정

적외선 센서 소자로서의 특성을 관찰하기 위하여 인간의 체온인 36[°C]에서의 초전류 값을 식(1)에 대입하여 초전계수를 구한 결과를 그림 1에 나타내었다. 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ 시편에서 7.6×10^{-8} [C/cm².°C]의 최대값을 나타내었으며, 15[mole%] PZN이 첨가된 시편에서 높은 초전계수 값을 얻을 수 있었다.

일반적인 초전계수 특성은 시편의 큐리온도가 어느정도 높고, 유전상수가 낮을수록 실온에서 온도변화에 따른 자발분극의 변화율이 크기 때문에 높은 초전계수를 나타낸다고 보고되었다. 그러나 본 실험에서는 초전계수가 제3성분인 Pb(ZN_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 첨가량에서 더욱 의존하는 경향을 볼 수 있었다. 초전재료의 적외선 센서 소자로서의 제작시, 초전계수, 유전상수, 유전손실의 값으로 표현되는 초전류에 대한

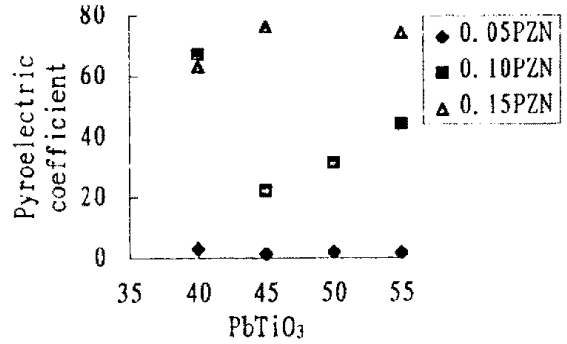


Fig.1 Pyroelectric coefficient

평가지수(Fi), 전압에 대한 평가지수(Fv), 비검출율에 대한 평가지수(FD)의 결과를 다음에 나타내었다. 초전재료의 고유한 특성인 Fi, Fv, FD는 초전계수에 비례하며, 5[mole%] PZN이 첨가된 시편에서는 9.5×10^{-10} [C.cm/J], 3.3×10^{-12} [C.cm/J], 5.8×10^{-10} [C.cm/J] 값을 나타냈으며, 10[mole%]PZN이 첨가된 시편에서는 0.10PZN-0.55PT-0.35PZ 시편에서 1.4×10^{-8} [C.cm/J], 3.8×10^{-11} [C.cm/J], 3.8×10^{-11} [C.cm/J], 9.6×10^{-9} [C.cm/J] 값을 나타내고, 15 [mole%]PZN이 첨가된 시편에서는 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ 시편에서 2.4×10^{-8} [C.cm/J], 5.5×10^{-11} [C.cm/J], 1.6×10^{-8} [C.cm/J]으로 각 조성에서 가장 우수한 값을 나타내었다. 따라서 초전계수와 평가지수는 비례관계에서 있음을 알 수 있었다. 그림 2, 3, 4은 각 조성에 따른 평가지수를 나타내었다.

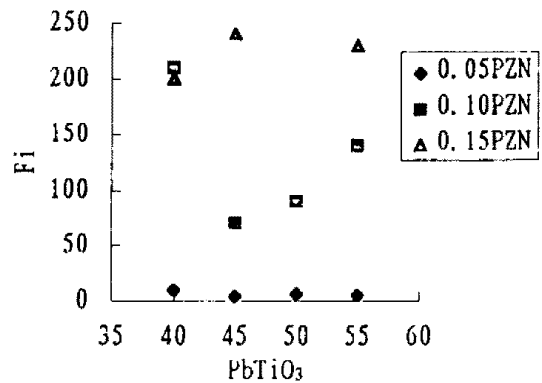


Fig.2 Figure of merit for pyroelectric current.

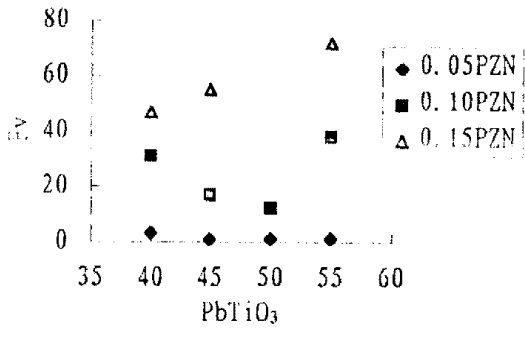


Fig.3 Figure of merit for voltage.

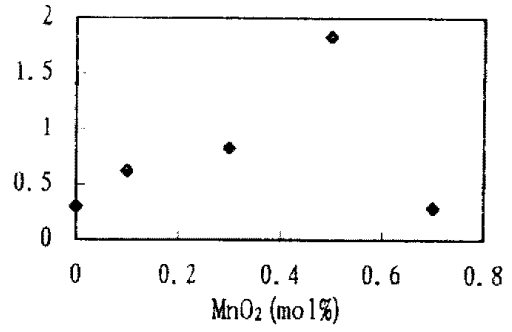


Fig.5 Figure of merit for pyroelectric coefficient.

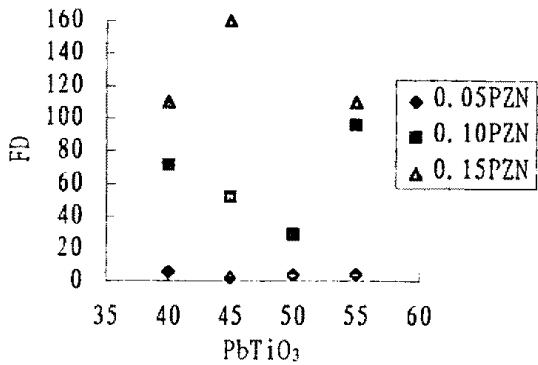


Fig.4 Figure of merit for detectivity.

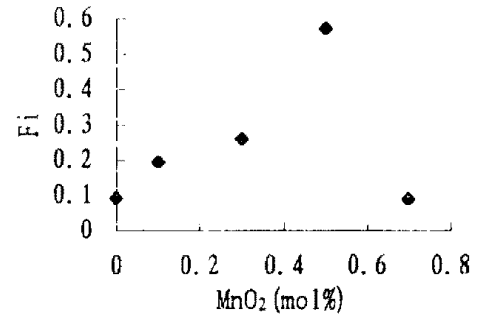


Fig.6 Figure of merit for pyroelectric current.

3.2 MnO₂ 첨가량의 변화에 따른 유전특성

0.05PZN-0.5PT-0.45PZ 계에 MnO₂의 첨가량을 변화시킨 결과 0.5(mol%)까지 감소하다가 증가하는 것으로 나타났다. 이런 현상은 유전상수가 상변화에 따른 것으로 사료된다.

표 2 유전특성

MnO ₂ (mol%)	ϵ_r	$\tan \delta$	Kp(%)	Qm	d ₃₃
0	1093	6.2	18.9	183	97
0.1	934	5.7	19.8	160	113
0.3	789	5.5	22.4	94	122
0.5	462	4.9	23.38	22	133
0.7	735	5.6	21.2	110	92

초전계수 및 초전류, 전압, 비검출율을 조사해본 결과를 그림 5,6,7,8에 나타냈다. Ti나 Zr 자리에 MnO₂가 치환됨으로서 전기적 중성을 이루기 위해 Mn과 O의 vacancy가 결합되어 MnO 결합이 형성된다. MnO₂의 첨가량에 따라 MnO 결합이 증가하고 이결합에 의해 생성된 내부전계가 결정립의 자발분극 방향과 일치되어 자발분극이 증가됨으로서 초전계수도 상승하여 MnO₂가 0.5(mol%)일때 최대 이고 0.7(mol%)로 첨가된 시편에서는 온도변화시 분극량이 감소해서 초전계수가 낮아진다.

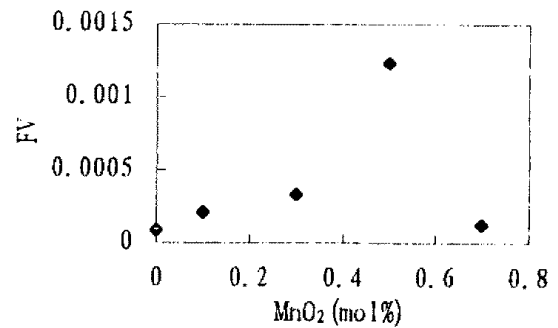


Fig.7 Figure of merit for voltage.

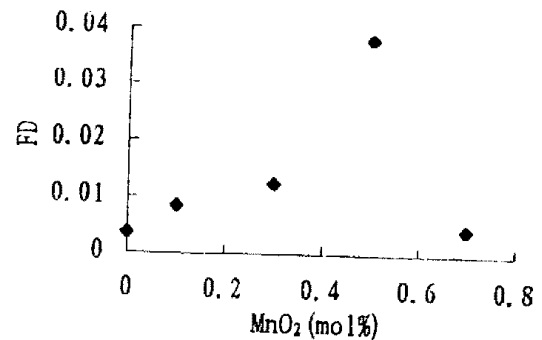


Fig.8 Figure of merit for detectivity.

4. 결론

$x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$ 계 세라믹의 조성에 0.5[wt%]의 MnO_2 를 첨가하여 제작한 시편으로 부터 유전, 초전특성에 관한 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 유전상수는 0.10PZN-0.45PT-0.45PZ에서 829로 가장 높은 값을 나타냈으며, PbTiO_3 첨가량에 따라 조성 상경계 영역(MPB) 부근까지는 증가하였으나 그 이상의 영역에서는 감소하는 경향을 보였다.
2. 0.10PZN-0.45PT-0.45PZ 시편에서 전기기계 결합계수(K_p) 및 압전계수는 각각 29%와 207[pC/N]의 최대값을 얻었고, 기계적 품질계수(Q_m)는 0.05PZN-0.45PT-0.50PZ 시편에서 얻어진 값이 최대값으로 101이었다. 이는 PbTiO_3 첨가량에 따른 조성 상경계 영역에서 결정구조의 불안정성에 의해 많은 분역장이 형성되어진 결과로 판단된다.
3. 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ 시편에서 초전계수는 7.6×10^{-8} [C/cm².°C]로 가장 우수한 값을 나타내었으며, 이는 PZN 첨가량에 비례함을 알 수 있었다.
4. 초전류, 전압 및 비검출율에 대한 각각의 평가지수는 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ 시편에서 2.4×10^{-8} [C.cm/J], 5.5×10^{-11} [C.cm/J], 및 1.6×10^{-8} [C.cm/J] 로 가장 우수한 값을 나타냈다.

이상의 결과에서 PZN-PT-PZ계 세라믹의 조성 상경계 영역(MPB)은 PbTiO_3 첨가량에 의존되며, 45~50[mole%] 부근에 존재함을 확인하였다. 초전체 세라믹으로 얻어진 결과치는 0.15PZN-0.45PT-0.40PZ 조성에서 가장 우수하였다.

참고문헌

1. E.Wagner and A.N.Salomon, "Titanium Alloy Mgf", Co. Elect Rep. p.8, 1942
2. R.Lane, D.Luff, K.R.Brown and H.J.Mar shallsay, "The Variation of the Pyroelectric Properties with Composition and Phase Structure for Lead Zirconate Titanate Ceramics", Trans.Brit. Ceram. Soc., Vol.72, p.39-42, 1973
3. T.Takenaka, A.S.B.Halla, L.E.Cross and K.Sakata, "Dielectric, Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Zinc Niobate Ceramics", J. Am. Ceram. soc, Vol.72, p.1016-1023, 1989
5. K.K.Deb, "Pyroelectric Characteristics of ($\text{Pb}_{0.0}\text{Sm}_{0.1}$) TiO_3 Ceramics", Ferroelectrics, Vol.82, p.45-53, 1988
6. Y.Yokomizo, T.Takahashi and K.Suzuki, Phys. Rev. 80, p.1105, 1961
7. 김호기, "전자세라믹재료", 반도출판사, p.25~31, 1991
8. M.Marutake, "IRE Standard on Piezoelectrics Crystals", Proc. IRE, Vol.50, p214, 1958
9. 尾上, "日本 音楽學會講演論文集 11", 千字文, 1964
10. R.L.Byer and C.B.Roundy, "Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a NSNC response time detector", Ferroelectrics, Vol.3, pp.333-338, 1972